

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月21日

出願番号
Application Number:

特願2000-220963

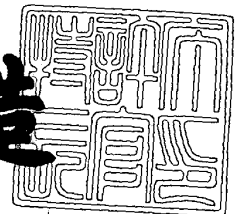
出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3019353

特 2 0 0 0 - 2 2 0 9 6 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 879387
【提出日】 平成12年 7月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F 1/13
G02F 1/13363
【発明の名称】 液晶配向制御剤、液晶組成物、光学異方性素子および液
晶性分子の配向方法
【請求項の数】 11
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フィルム株
式会社内
【氏名】 竹内 寛
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フィルム株
式会社内
【氏名】 河田 憲
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100074675
【弁理士】
【氏名又は名称】 柳川 泰男
【電話番号】 03-3358-1798
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 055435
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶配向制御剤、液晶組成物、光学異方性素子および液晶性分子の配向方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I) で表される化合物からなる液晶配向制御剤：



[式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Psは、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；Lは、(m+n)価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である]。

【請求項 2】 式 (I) において、Hbが、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基である請求項 1 に記載の液晶配向制御剤。

【請求項 3】 式 (I) において、Psが、C=C、C=NまたはN=Nからなる二重結合を含む感光性基である請求項 1 に記載の液晶配向制御剤。

【請求項 4】 式 (I) において、Psが、芳香族アゾ基である請求項 3 に記載の液晶配向制御剤。

【請求項 5】 式 (I) において、mおよびnが、それぞれ独立に、2乃至12の整数であり、Lが、環状構造を含む連結基である請求項 1 に記載の液晶配向制御剤。

【請求項 6】 式 (I) において、Lが、少なくとも三つの環状構造を含む請求項 4 に記載の液晶配向制御剤。

【請求項 7】 液晶性分子および下記式 (I) で表される液晶配向制御剤を含み、液晶配向制御剤の量が液晶性分子の量の0.01乃至20質量%の量であることを特徴とする液晶組成物：



[式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数

が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；L は、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 1 2 の整数である】。

【請求項 8】 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である請求項 7 記載の液晶組成物。

【請求項 9】 液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに下記式 (I) で表される液晶配向制御剤を 0.005 乃至 0.5 g/m^2 の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子：



〔式中、H b は、炭素原子数が 1 乃至 4 0 のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；L は、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 1 2 の整数である〕。

【請求項 1 0】 液晶性分子が 5 乃至 9 0 度の範囲の平均傾斜角で配向している請求項 9 記載の光学異方性素子。

【請求項 1 1】 支持体上に設けられた配向膜の上に、下記式 (I) で表される化合物からなる液晶配向制御剤と液晶性分子とを含む液晶層を設ける工程；そして、単一方向から液晶層に光を照射して、液晶性分子の配向方向を制御することを特徴とする液晶性分子の配向方法：



〔式中、H b は、炭素原子数が 1 乃至 4 0 のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変

化する感光性基であり；Lは、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、1乃至12の整数である】。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶配向制御剤、液晶組成物、光学異方性素子および液晶性分子の配向方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セル、そして一枚の偏光板が、この順序で積層されている。

液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。棒状液晶性分子は、二枚の基板に、それぞれ設けられている配向膜（両面配向膜）によって配向させる。二枚の配向膜の間隙に棒状液晶性分子が注入された状態であるため、棒状液晶性分子の配向状態は、二枚の配向膜によって比較的容易に制御することができる。

【0003】

液晶表示装置の視野角拡大、あるいは着色の解消を目的として、液晶セルと偏光板との間に、光学補償シート（位相差板）を配置する場合が多い。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。最近では、延伸複屈折フィルムに代えて、透明支持体上に液晶性分子から形成した光学的異方性層を有する光学異方性素子を光学補償シートとして使用することも提案されている。

光学的異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。液晶性分子の配向状態は、透明支持体と光学的異方性層との間に設けられる一枚の配向膜によって配向させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一枚の配向膜では、液晶性分子を配向膜界面から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることが難しい。液晶性分子が均一に配向していないと、ディスクリネーションによる光散乱が生じる。

本発明の目的は、液晶性分子の配向制御に有効な液晶配向制御剤を提供することである。

また、本発明の目的は、液晶性分子が容易に均一に配向する液晶組成物を提供することでもある。

さらに、本発明の目的は、配向膜が設けられていない側でも、液晶性分子が均一に配向している光学異方性素子を提供することでもある。

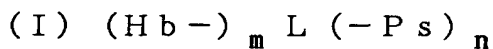
さらにまた、本発明の目的は、液晶性分子の配向方向を制御しながら液晶性分子を配向させることでもある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（１）～（６）の液晶配向制御剤、下記（７）、（８）の液晶組成物、下記（９）、（１０）の光学異方性素子および下記（１１）の液晶性分子の配向方法により達成された。

（１）下記式（Ｉ）で表される化合物からなる液晶配向制御剤：



〔式中、Hbは、炭素原子数が１乃至４０のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が６乃至４０のフッ素置換アリール基、炭素原子数が６乃至６０のアルキル基および炭素原子数が１乃至６０のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Psは、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；Lは、（m+n）価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、１乃至１２の整数である〕。

【 0 0 0 6 】

（２）式（Ｉ）において、Hbが、炭素原子数が１乃至４０のフッ素置換アルキル基または炭素原子数が６乃至４０のフッ素置換アリール基である（１）に記載の液晶配向制御剤。

（３）式（Ｉ）において、Psが、C=C、C=NまたはN=Nからなる二重

結合を含む感光性基である (1) に記載の液晶配向制御剤。

(4) 式 (I) において、P s が、芳香族アゾ基である (3) に記載の液晶配向制御剤。

(5) 式 (I) において、m および n が、それぞれ独立に、2 乃至 1 2 の整数であり、L が、環状構造を含む連結基である (1) に記載の液晶配向制御剤。

(6) 式 (I) において、L が、少なくとも三つの環状構造を含む (4) に記載の液晶配向制御剤。

【 0 0 0 7 】

(7) 液晶性分子および下記式 (I) で表される液晶配向制御剤を含み、液晶配向制御剤の量が液晶性分子の量の 0. 0 1 乃至 2 0 質量% の量であることを特徴とする液晶組成物：

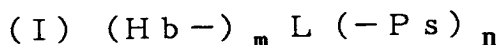


[式中、H b は、炭素原子数が 1 乃至 4 0 のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；L は、(m + n) 価の連結基であり；そして、m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 1 2 の整数である]。

(8) 液晶性分子が、ディスコティック液晶性分子である (7) 記載の液晶組成物。

【 0 0 0 8 】

(9) 液晶性分子から形成された液晶層と、液晶層の一方の側のみに配置された配向膜とを有する光学異方性素子であって、液晶層が、さらに下記式 (I) で表される液晶配向制御剤を 0. 0 0 5 乃至 0. 5 g / m² の範囲の量で含むことを特徴とする光学異方性素子：



[式中、H b は、炭素原子数が 1 乃至 4 0 のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群

より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；L は、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 1 2 の整数である】。

(1 0) 液晶性分子が 5 乃至 9 0 度の範囲の平均傾斜角で配向している (9) 記載の光学異方性素子。

【0 0 0 9】

(1 1) 支持体上に設けられた配向膜の上に、下記式 (I) で表される化合物からなる液晶配向制御剤と液晶性分子とを含む液晶層を設ける工程；そして、単一方向から液晶層に光を照射して、液晶性分子の配向方向を制御することを特徴とする液晶性分子の配向方法：



【式中、H b は、炭素原子数が 1 乃至 4 0 のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が 6 乃至 4 0 のフッ素置換アリール基、炭素原子数が 6 乃至 6 0 のアルキル基および炭素原子数が 1 乃至 6 0 のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；P s は、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；L は、 $(m+n)$ 価の連結基であり；そして、 m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 1 2 の整数である】。

本明細書において、液晶性分子の平均傾斜角は、ディスコティック液晶性分子の場合、ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。また、棒状液晶性分子の場合、棒状液晶性分子の長軸方向と支持体の面（あるいは配向膜の面）との平均角度を意味する。

【0 0 1 0】

【発明の効果】

液晶セルのように、二枚の配向膜の間に液晶性分子を注入する場合は、液晶性分子に自由界面（空気界面）は存在しない。この場合は、液晶性分子の配向制御は、比較的容易である。しかし、一枚の配向膜しか使用しない場合は、液晶性分子の自由界面に様々な配向欠陥が生じる。自由界面には外部からの配向規制力が無く、そのような状態で液晶性分子を配向欠陥がない均一な配向状態とすることは非常に困難である。さらに、自由界面では、塗布溶剤の蒸発速度ムラや乾燥風

のような外部からの影響が液晶性分子に及ぶため、配向欠陥が生じやすい。例えば、ディスコティック液晶性分子を垂直（ホモジニアス）に配向させようとする、自由界面において、光軸の向きは同じで、円盤面が逆方向に向き合う二種類の配向形態が混在する状態（デュアルドメイン配向）が認められた。

【0011】

本発明者の研究の結果、前記式（I）で定義されるように疎水性基（Hb）と感光性基（Ps）とを連結した化合物は、液晶性分子、特に一枚の配向膜を用いた場合の空気界面側液晶性分子の配向状態を、光照射により制御する機能を有することが判明した。

式（I）で表される化合物は、液晶と混合して塗布した後に空気界面側に偏在することができる。空気界面側に偏在するためには、液晶と不相溶であること、すなわち液晶と相分離する必要がある。式（I）で表される化合物では疎水性基（Hb）が機能して、液晶との相分離が起こる。

さらに、感光性基（Ps）が、光照射により液晶の配向方向を制御する。すなわち、照射する光の方向によって、空気界面側での液晶性分子の配向方向を、液晶性分子の種類に限定されることなく、任意に制御できる。

従って、式（I）で表される化合物を液晶配向制御剤として用いると、配向膜が設けられていない自由界面においても、液晶性分子を均一に配向させることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

〔液晶配向制御剤〕

液晶配向制御剤として、下記式（I）で表される化合物を用いる。



式（I）において、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基である。炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基および炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基が好ましく

、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基が特に好ましい。

【0013】

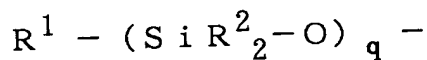
フッ素置換アルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。フッ素置換アルキル基の炭素原子数は、1乃至40である。炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、3乃至20であることがより好ましく、4乃至15であることがさらに好ましく、6乃至12であることが最も好ましい。フッ素原子がアルキル基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。

フッ素置換アリール基の炭素原子数は、6乃至40である。フッ素置換アリール基は、フッ素置換フェニルであることが好ましい。フッ素原子がアリール基の水素原子を置換している割合は、50乃至100%であることが好ましく、60乃至100%であることがより好ましく、70乃至100%であることがさらに好ましく、80乃至100%であることがさらにまた好ましく、85乃至100%であることが最も好ましい。

【0014】

炭素原子数が6乃至60のアルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、7乃至50であることが好ましく、8乃至40であることがより好ましく、9乃至30であることがさらに好ましく、10乃至20であることが最も好ましい。

アルキル置換オリゴシロキサノキシ基の総炭素原子数は、1乃至60である。アルキル置換オリゴシロキサノキシ基は、下記式で表される基である。



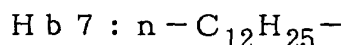
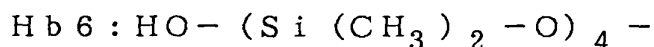
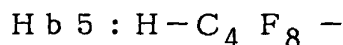
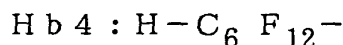
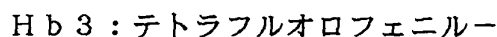
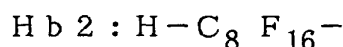
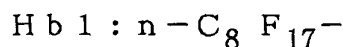
式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシルまたはアルキル基であり； R^2 は、水素原子またはアルキル基であって、複数の R^2 の少なくとも一つはアルキル基であり；そして、 q は、2乃至12の整数である。 R^1 は、ヒドロキシルであることが特に好ましい。複数の R^2 は、いずれもアルキル基であることが特に好ましい。 q は、2乃至8の整数であることが好ましく、3、4、5または6であるこ

とがさらに好ましい。

上記アルキル基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましく、1（メチル）または2（エチル）であることが最も好ましい。

以下に、疎水性基（Hb）の例を示す。

【0015】



【0016】

式（I）において、Psは、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基である。そのような感光性基には、フォトクロミック性官能基、光二量化反応性基（例、シンナモイル基）および光分解性官能基（例、イミド基）が含まれる。

フォトクロミック性官能基は、一般に、アゾベンゼン構造、ヒドラゾノ-β-ケトエステル構造、スチルベン構造あるいはスピロピラン構造を有する。

【0017】

C=C、C=NまたはN=Nからなる二重結合構造を含む感光性基が特に好ましい。二重結合構造は、シス型よりもトランス型が好ましい。二重結合構造は、感光性基内に二つ以上存在していてもよい。複数の二重結合構造は、共役の関係にあることが好ましい。

二重結合構造の一方の側には、（任意に連結基を介して）環状構造が結合していることが好ましい。二重結合構造と環状構造との間の連結基の例には、-NH-、-O-、-CO-およびそれらの組み合わせが含まれる。ただし、連結基が

なく、二重結合構造と環状構造とが直結していることが好ましい。

環状構造の例には、芳香族環（例、ベンゼン環、ナフタレン環）および含窒素複素環（例、ピリジニウム環、ベンゾピリジニウム環）が含まれる。含窒素複素環の場合、環を構成する（窒素原子ではなく）炭素原子が（1）の二重結合構造の炭素原子または窒素原子と結合することが好ましい。芳香族環がより好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0018】

環状構造は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例、メトキシ、ヘキシルオキシ）、シアノ、アルキル基（例、メチル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル）およびアルキルアミノ基（例、ジメチルアミノ）を挙げることができる。環状構造がベンゼン環の場合、パラ位に置換基が結合することが好ましい。

二重結合構造の他方の側は、（任意に連結基を介して）式（I）のLと結合する。Lが環状構造を含み、二重結合構造の他方の側とLの環状構造とが結合することが好ましい。二重結合構造とLとの間の連結基の例には、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせが含まれる。ただし、連結基がなく、二重結合構造とLとが直結していることが好ましい。

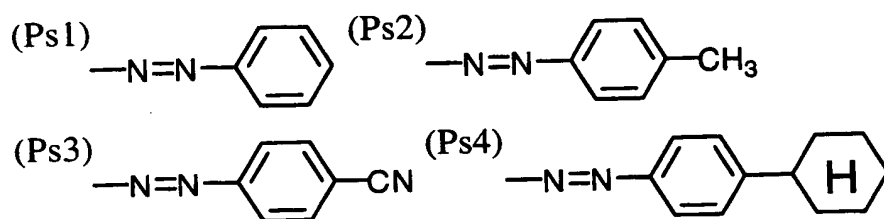
二重結合構造に含まれる炭素原子は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アリール基（例、フェニル）およびシアノが含まれる。ただし、二重結合構造の炭素原子は、無置換（ $-CH=CH-$ または $-CH=N-$ ）であることが好ましい。

感光性基は、芳香族アゾ基であることが特に好ましい。

以下に、感光性基（Ps）の例を示す。

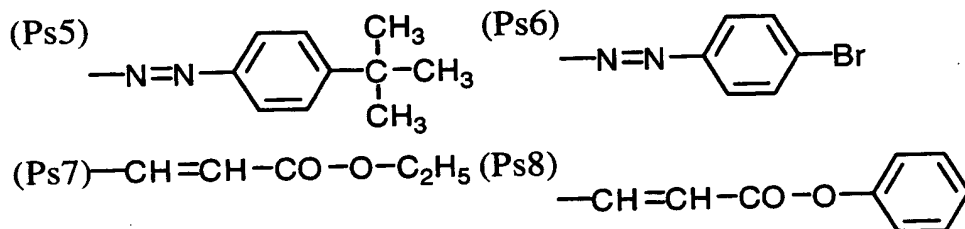
【0019】

【化 1】



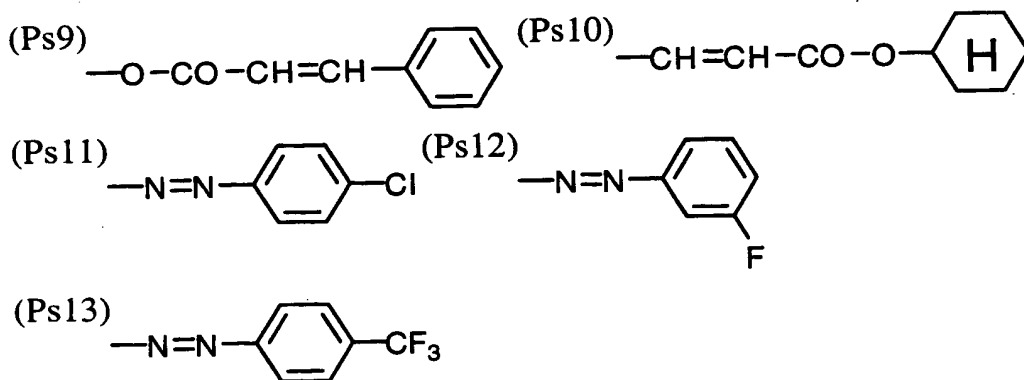
【 0 0 2 0】

【化 2】



【 0 0 2 1】

【化 3】



【 0 0 2 2】

式 (I) において、L は、(m+n) 価の連結基である。

式 (I) において、m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 12 の整数である。
 m および n は、それぞれ独立に、2 乃至 12 の整数であることが好ましく、3 乃至 9 の整数であることがさらに好ましい。

式 (I) において、 m および n が、それぞれ 1 である場合、 L は、 -アルキレン基- 、 -アリーレン基- 、 -O- 、 -CO- 、 -NR- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R は、水素原子またはアルキル基である。 L は、極性基 (-アルキレン基- および -アリーレン基- 以外の基) を少なくとも一つ含むことが好ましい。 L は、アリーレン基を含み、アリーレン基を介して感光性基 (P_s) と結合することが好ましい。

上記アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 40 であることが好ましく、1 乃至 30 であることがより好ましく、1 乃至 20 であることがさらに好ましく、1 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 12 であることが最も好ましい。

上記アリーレン基は、フェニレンまたはナフチレンであることが好ましく、フェニレンであることがより好ましく、 m -フェニレンまたは p -フェニレンであることがさらに好ましく、 p -フェニレンであることが最も好ましい。

上記アルキル基の炭素原子数は、1 乃至 40 であることが好ましく、1 乃至 30 であることがより好ましく、1 乃至 20 であることがさらに好ましく、1 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 12 であることが最も好ましい。

【0023】

m が 2 以上の場合、複数の疎水性基 (H_b) は、異なってもよい。

n が 2 以上の場合、複数の感光性基 (P_s) は、異なってもよい。

m または n が 2 以上の場合、連結基 (L) は鎖状構造または環状構造を形成できる。連結基 (L) が鎖状構造の場合、複数の疎水性基 (H_b) または複数の感光性基 (P_s) は、主鎖である連結基 (L) に、側鎖として結合できる。連結基 (L) が環状構造の場合、複数の疎水性基 (H_b) または複数の感光性基 (P_s) は、環状構造の連結基 (L) に、置換基として結合できる。

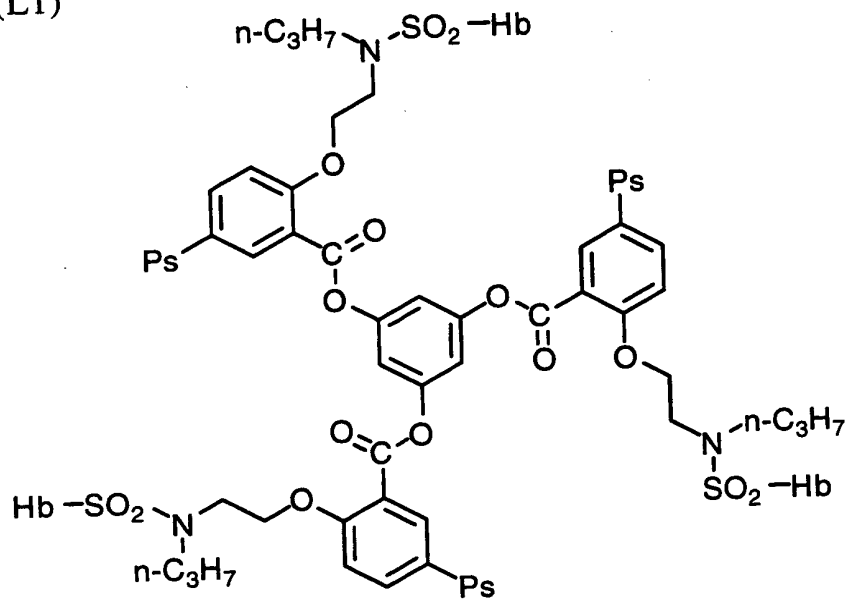
m および n が、それぞれ独立に、2 乃至 12 の整数である場合、 L は、環状構造を含む連結基であることが好ましい。 L が、少なくとも二つの環状構造を含むことがより好ましく、少なくとも三つの環状構造を含むことがさらに好ましく、少なくとも四つの環状構造を含むことが最も好ましい。

以下に、連結基 (L) の例を示す。

【0024】

【化4】

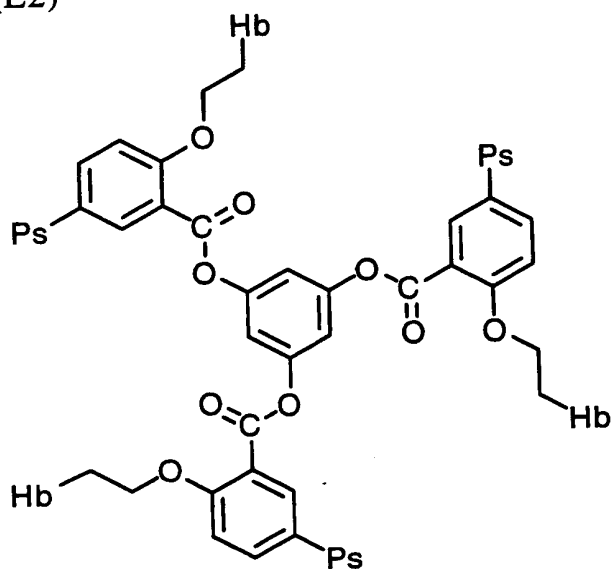
(L1)



【0025】

【化5】

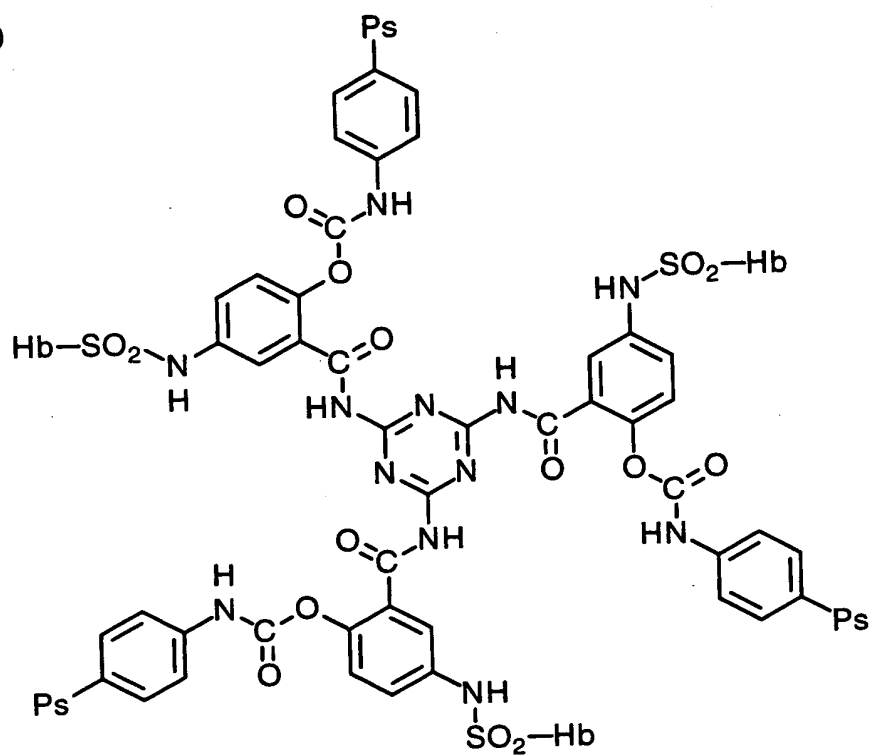
(L2)



【0026】

【化 6】

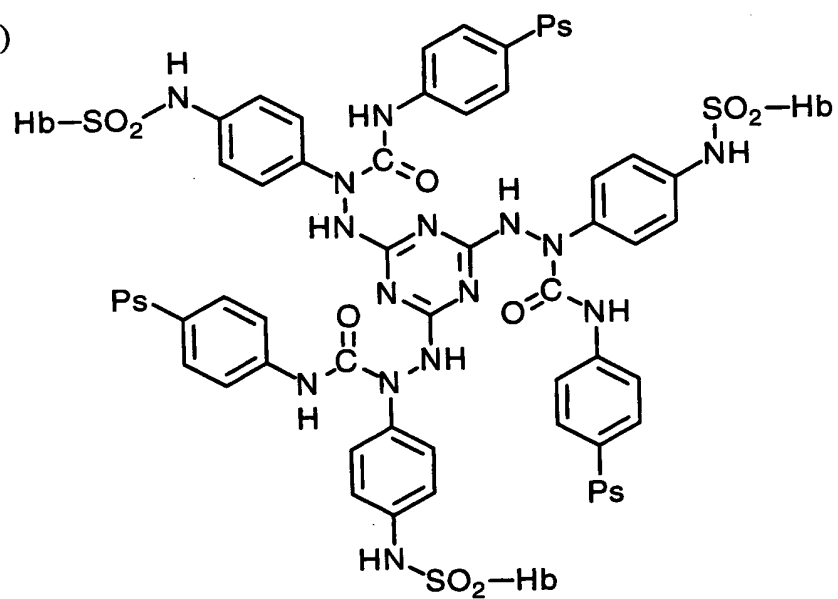
(L3)



【 0 0 2 7 】

【化 7】

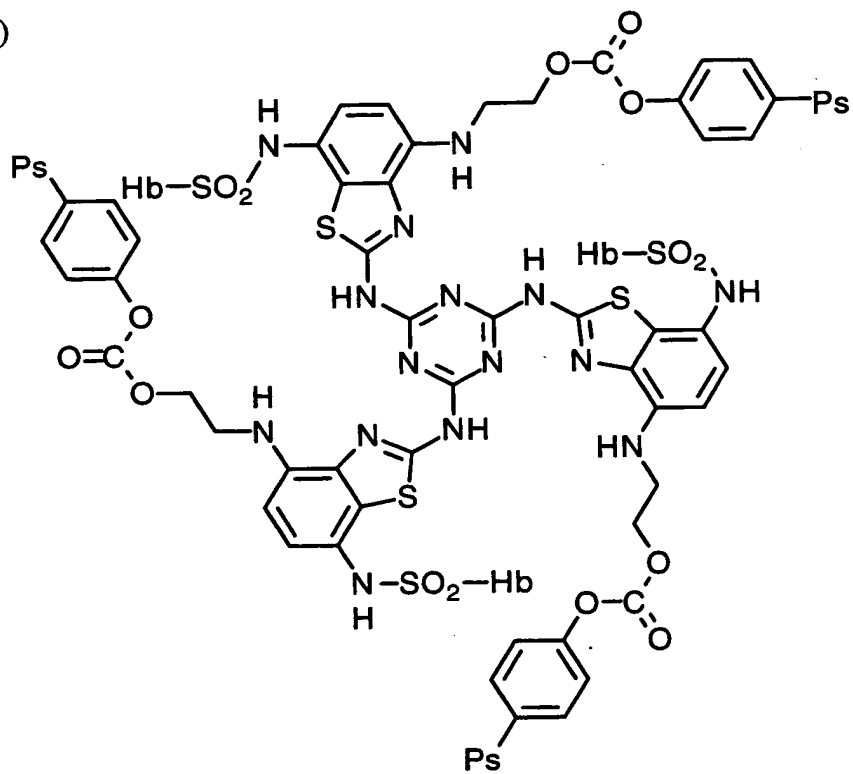
(L4)



【0028】

【化8】

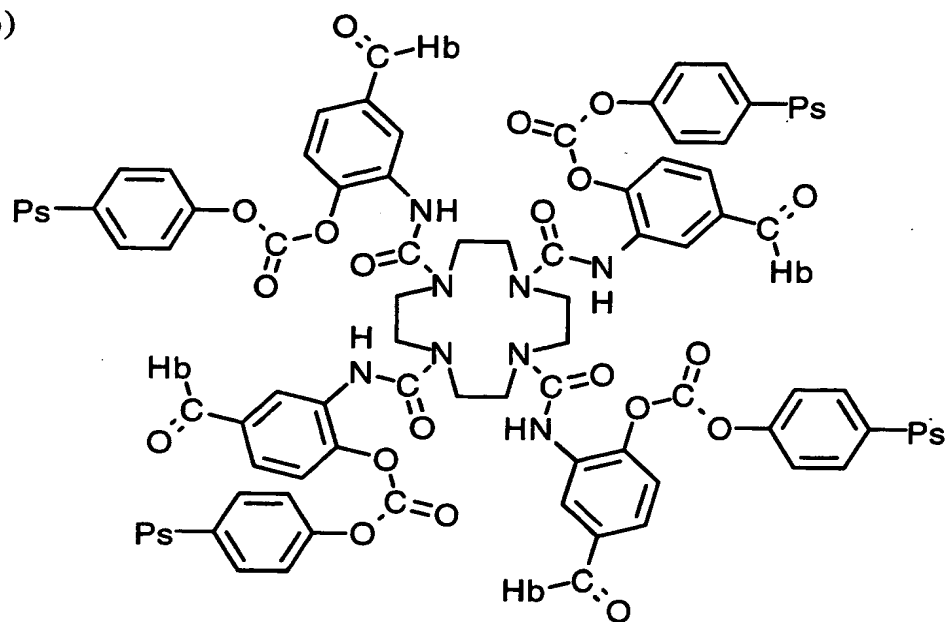
(L5)



【0029】

【化 9】

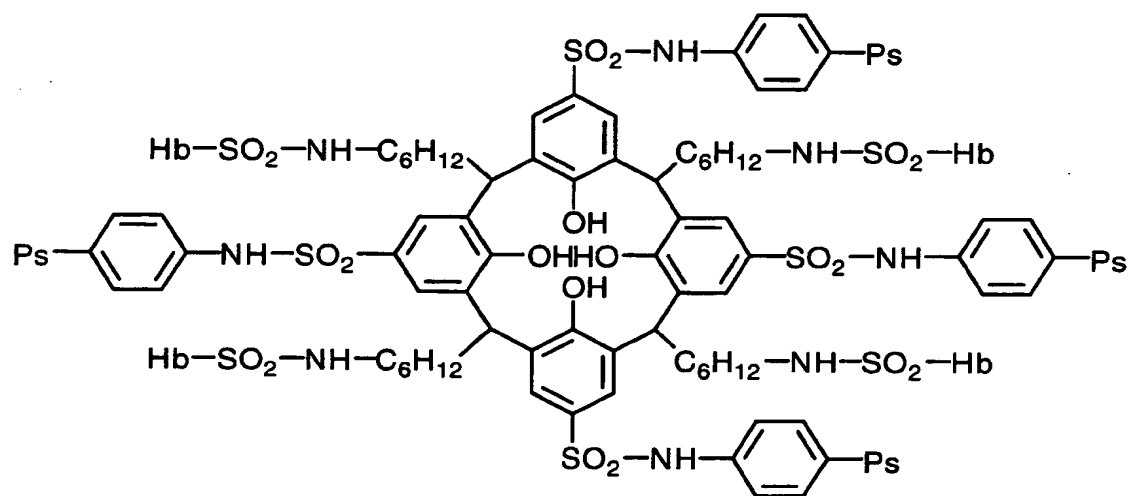
(L6)



【0030】

【化 10】

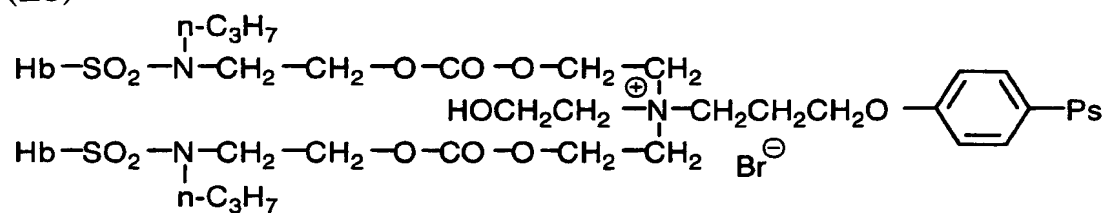
(L7)



【0031】

【化 1 1】

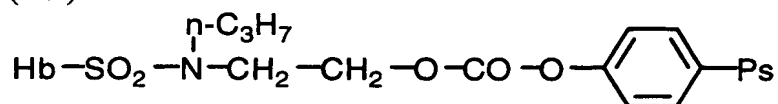
(L8)



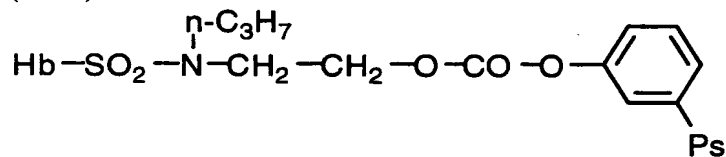
【 0 0 3 2】

【化 1 2】

(L9)



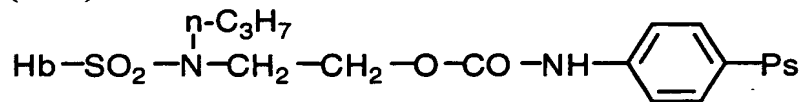
(L10)



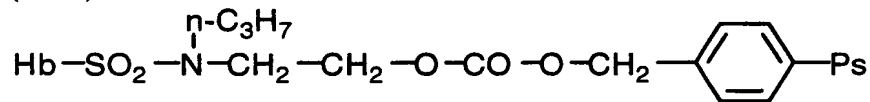
【 0 0 3 3】

【化 1 3】

(L11)



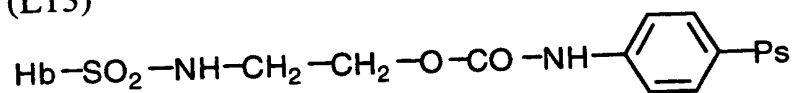
(L12)



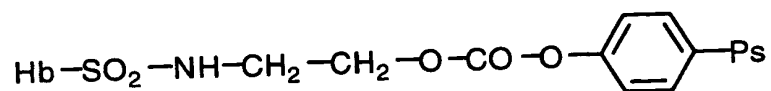
【 0 0 3 4】

【化 1 4】

(L13)



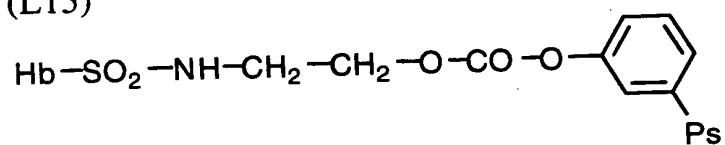
(L14)



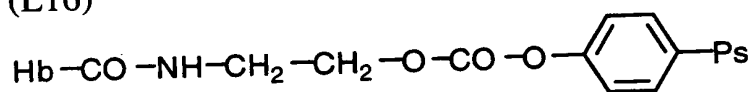
【 0 0 3 5】

【化 1 5】

(L15)



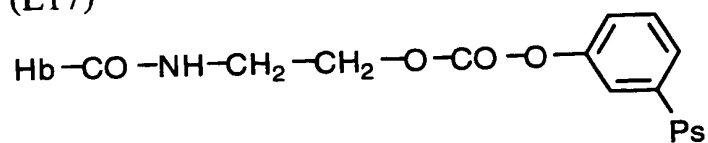
(L16)



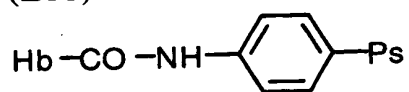
【 0 0 3 6】

【化 1 6】

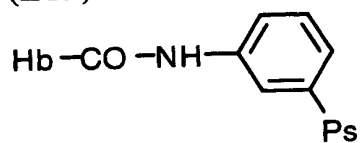
(L17)



(L18)



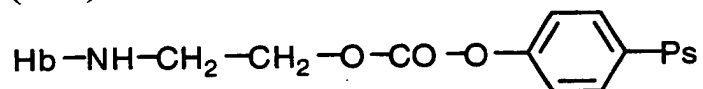
(L19)



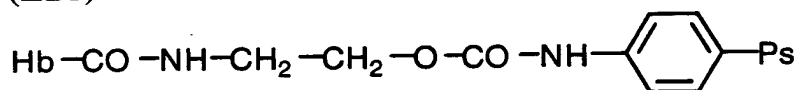
【 0 0 3 7】

【化 17】

(L20)



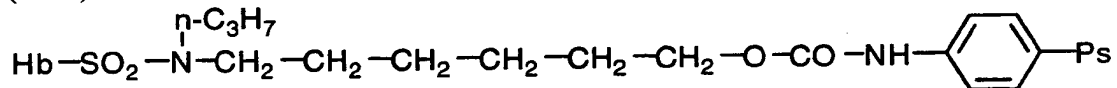
(L21)



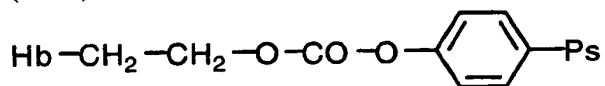
【0038】

【化 18】

(L22)



(L23)

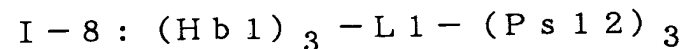
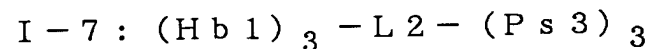
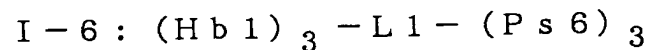
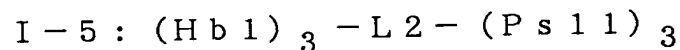
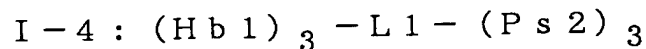
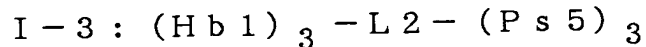
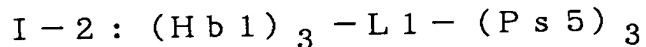
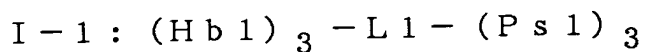


【0039】

液晶配向制御剤は、以上述べた疎水性基（Hb）、感光性基（Ps）および連結基（L）を組み合わせた化合物である。これらの組み合わせについて、特に制限はない。

以下に、式（I）で表される液晶配向制御剤の具体例を示す。

【0040】



I-9: (Hb1)₃-L2-(Ps13)₃

【0041】

I-10: Hb1-L9-Ps1

I-11: Hb1-L11-Ps2

I-12: Hb1-L9-Ps3

I-13: Hb1-L9-Ps4

I-14: Hb1-L12-Ps5

I-15: Hb1-L9-Ps6

I-16: Hb1-L10-Ps3

I-17: Hb1-L12-Ps1

I-18: Hb1-L13-Ps2

【0042】

I-19: Hb1-L15-Ps4

I-20: Hb1-L11-Ps7

I-21: Hb1-L14-Ps8

I-22: Hb1-L16-Ps9

I-23: Hb2-L19-Ps3

I-24: Hb3-L20-Ps1

I-25: Hb4-L21-Ps2

I-26: Hb5-L17-Ps4

I-27: Hb1-L22-Ps7

【0043】

I-28: Hb1-L14-Ps10

I-29: Hb6-L23-Ps10

I-30: Hb7-L19-Ps3

I-31: (Hb1)₃-L3-(Ps2)₃

I-32: (Hb1)₃-L4-(Ps2)₃

I-33: (Hb1)₃-L5-(Ps1)₃

I-34: (Hb1)₄-L6-(Ps1)₄

I-35: (Hb1)₄-L7-(Ps2)₄

I-36: (Hb1)₂-L8-Ps1

I-37: Hb5-L18-Ps2

【0044】

〔液晶組成物〕

液晶組成物は、液晶性分子と液晶配向制御剤を含む。二種類以上の液晶性分子を併用してもよい。また、二種類以上の液晶配向制御剤を併用してもよい。

液晶配向制御剤は、液晶性分子の量の0.01乃至20質量%の量で使用する。使用量は、0.05乃至5質量%の量であることが好ましい。

液晶性分子としては、ディスコティック液晶性分子または棒状液晶性分子を用いることが好ましく、ディスコティック液晶性分子を用いることが特に好ましい。また、液晶性分子は、重合性基を有することも好ましい。

【0045】

ディスコティック液晶性分子は、様々な文献 (C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981) ; 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994) ; B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985) ; J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)) に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。

ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。

【0046】

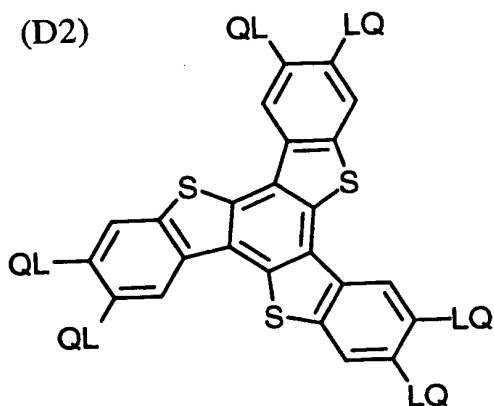
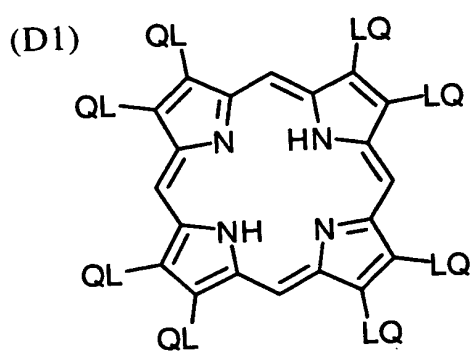
$D(-L-Q)_n$

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Qは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。

上記式の円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、LQ (または QL) は、二価の連結基 (L) と重合性基 (Q) との組み合わせを意味する。トリフェニレン (D4) が特に好ましい。

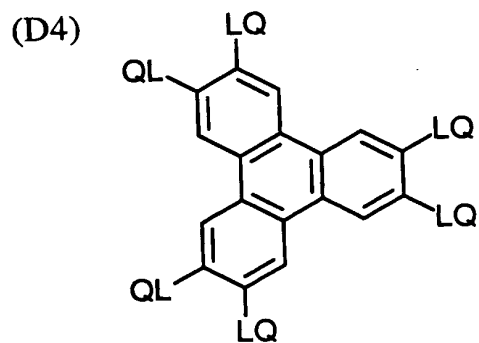
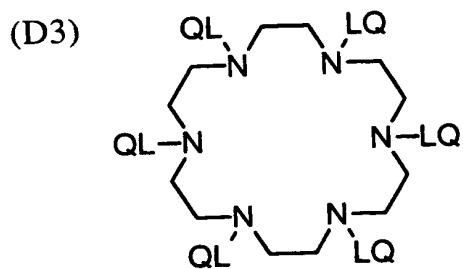
【0047】

【化19】



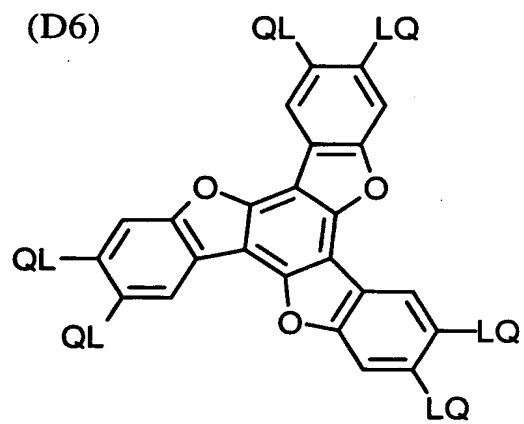
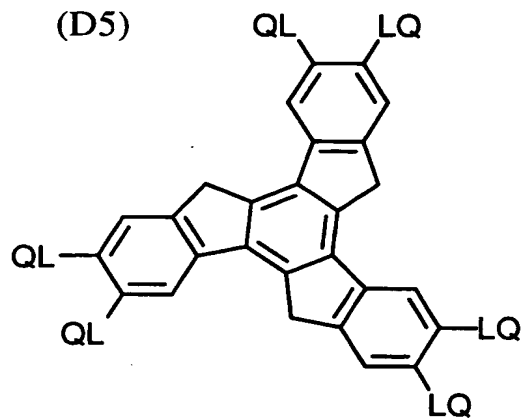
【0048】

【化20】



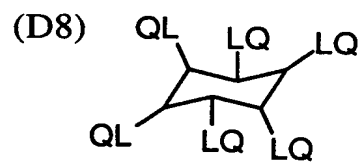
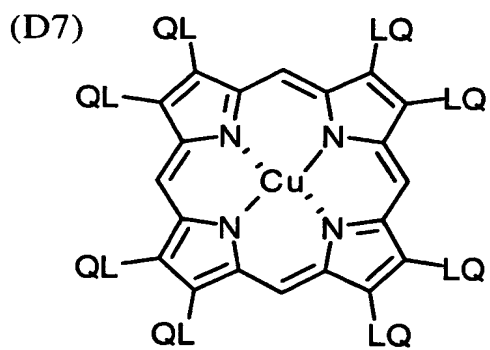
【0049】

【化 2 1】



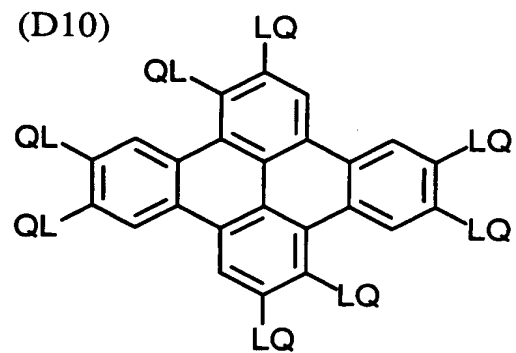
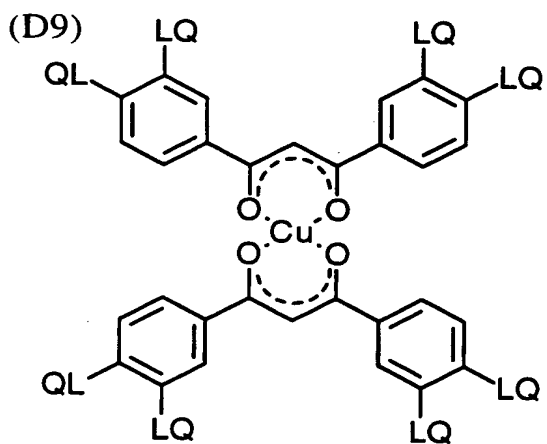
【0050】

【化 2 2】



【0051】

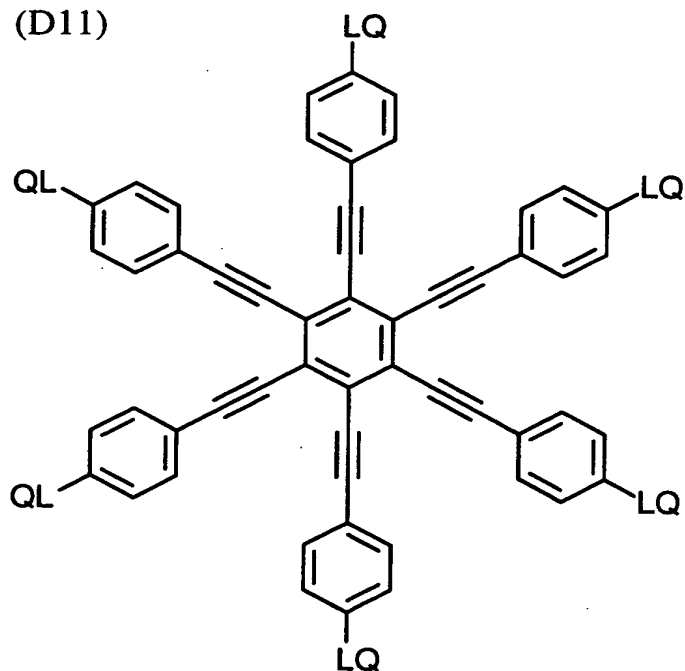
【化 2 3】



【 0 0 5 2 】

【 化 2 4 】

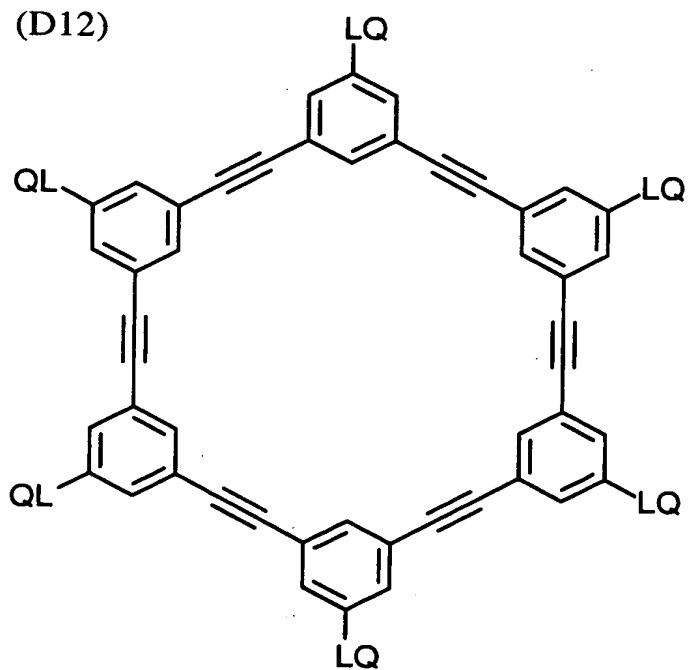
(D11)



【 0 0 5 3 】

【 化 2 5 】

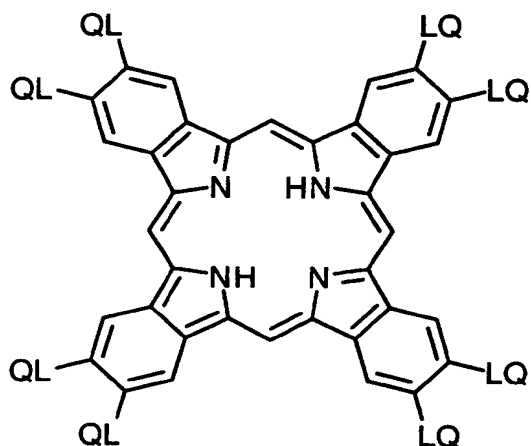
(D12)



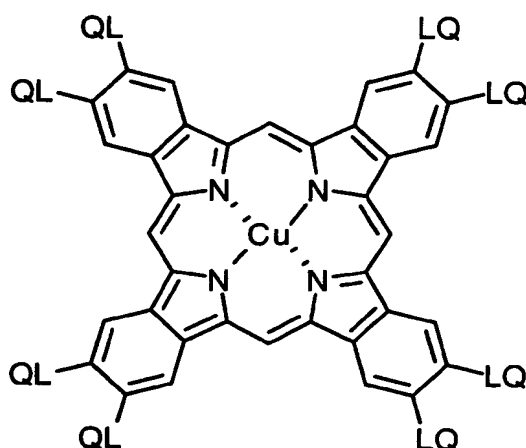
【 0 0 5 4 】

【化 2 6】

(D13)



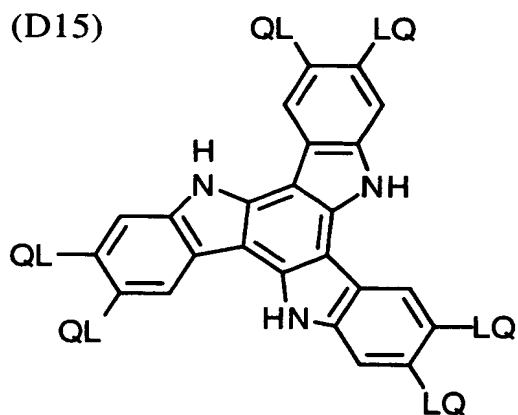
(D14)



【 0 0 5 5】

【化 2 7】

(D15)



【 0 0 5 6】

前記式において、二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基（L）は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の

基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基（例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基）を有していてもよい。

二価の連結基（L）の例を以下に示す。左側が円盤状コア（D）に結合し、右側が重合性基（Q）に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0057】

L1: -AL-CO-O-AL-
 L2: -AL-CO-O-AL-O-
 L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-
 L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-
 L5: -CO-AR-O-AL-
 L6: -CO-AR-O-AL-O-
 L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-
 L8: -CO-NH-AL-
 L9: -NH-AL-O-
 L10: -NH-AL-O-CO-
 L11: -O-AL-
 L12: -O-AL-O-
 L13: -O-AL-O-CO-

【0058】

L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
 L15: -O-AL-S-AL-
 L16: -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-
 L17: -O-CO-AR-O-AL-CO-
 L18: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

L19: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L20: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L21: $-\text{S}-\text{AL}-$

L22: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-$

L23: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L24: $-\text{S}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$

L25: $-\text{S}-\text{AR}-\text{AL}-$

【0059】

AL (アルキレン基またはアルケニレン基) に、不斉炭素原子を導入すると、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。不斉炭素原子を含むAL*の例を以下に挙げる。左側が円盤状コア(D)側であり、右側が重合性基(Q)側である。*印を付けた炭素原子(C)が不斉炭素原子である。光学活性は、SとRのいずれでもよい。

【0060】

AL*1: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*2: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*3: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*4: $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*5: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$

AL*6: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$

AL*7: $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*8: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*9: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*10: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$

AL*11: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$

AL*12: $-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*13: $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

AL*14: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-\text{CH}_2-$

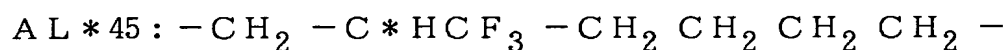
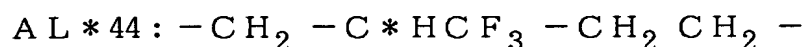
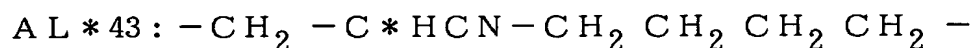
AL*15: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCH}_3-$

【0061】

AL*16: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 -$ AL*17: $-\text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 -$ AL*18: $-\text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*19: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*20: $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*21: $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*22: $-\text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*23: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*24: $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*25: $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*26: $-\text{C}^* \text{HCH}_3 - (\text{CH}_2)_8 -$ AL*27: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_3 - (\text{CH}_2)_8 -$ AL*28: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_2\text{CH}_3 -$ AL*29: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ AL*30: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$

【0062】

AL*31: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*32: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{H} (\text{n}-\text{C}_3 \text{H}_7) - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*33: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{H} (\text{n}-\text{C}_3 \text{H}_7) - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*34: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{H} (\text{OCOCH}_3) - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*35: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{H} (\text{OCOCH}_3) - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*36: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HF} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*37: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HF} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*38: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCl} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*39: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCl} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*40: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HOCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*41: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HOCH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$ AL*42: $-\text{CH}_2 - \text{C}^* \text{HCN} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 -$

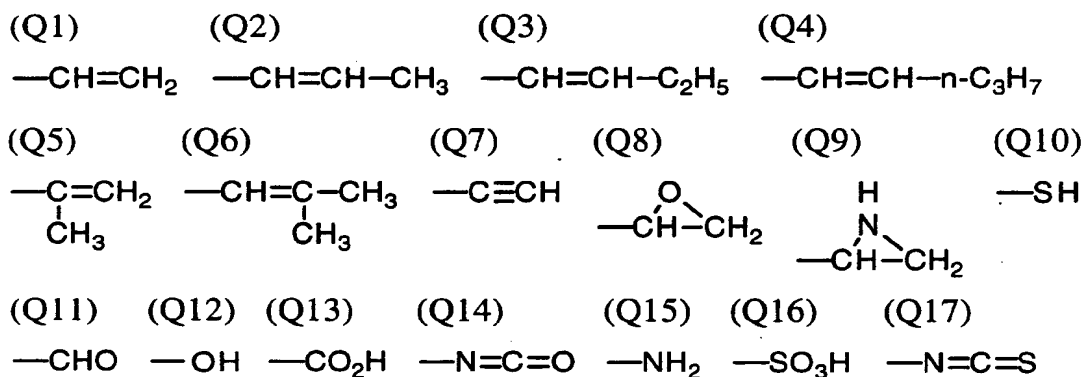


【0063】

前記式の重合性基（Q）は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基（Q）の例を以下に示す。

【0064】

【化28】



【0065】

重合性基（Q）は、不飽和重合性基（Q1～Q7）、エポキシ基（Q8）またはアジリジニル基（Q9）であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基（Q1～Q6）であることが最も好ましい。

前記式において、nは4乃至12の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア（D）の種類に応じて決定される。なお、複数のLとQの組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

二種類以上のディスコティック液晶性分子を併用してもよい。例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子を併用することができる。また、重合性基（Q）を有する分子と有していない分子（前記式（I）においてQの代わりに水素原子またはアルキル基を有する分子）を併用してもよい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子と、重合性基を有し不斉炭素原子

を有していない分子を併用することが特に好ましい。不斉炭素原子を有し重合性基を有していない分子は、実質的には、ディスコティック液晶性分子としてよりもカイラル剤として機能する。

【0066】

ディスコティック液晶性分子の二価の連結基（L）に不斉炭素原子を導入する代わりに、不斉炭素原子を含む光学活性を示す化合物（カイラル剤）を光学的異方性層に添加しても、ディスコティック液晶性分子を螺旋状にねじれ配向させることができる。不斉炭素原子を含む化合物としては、様々な天然または合成化合物が使用できる。不斉炭素原子を含む化合物中には、ディスコティック液晶性分子と同じまたは類似の重合性基を導入してもよい。重合性基を導入すると、ディスコティック液晶性分子を実質的に垂直（ホモジニアス）配向させた後に、固定するのと同時に、同じまたは類似の重合反応により不斉炭素原子を含む化合物も光学的異方性層内で固定することができる。

【0067】

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

棒状液晶性分子を実質的に垂直に配向させた液晶セルとしては、VA（Vertically Aligned）モードの液晶セルが代表的である。VAモードの液晶セルを用いた液晶表示装置については、日経マイクロデバイスNo. 136、147頁（1996）、特開平2-176625号公報および特許番号第2866372号公報に記載がある。

棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7であることが好ましい。棒状液晶性分子も、重合性基を有することが好ましい。重合性基の例は、ディスコティック液晶性分子の重合性基（Q）の例と同様である。

棒状液晶性分子は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好まし

い。

【 0 0 6 8 】

液晶組成物は、液晶性分子および液晶配向制御剤に加えて、必要に応じて溶媒、不斉炭素原子を含む化合物、あるいは重合性開始剤（後述）や他の添加剤（例えば、セルロースエステル）を含むことができる。

液晶組成物の溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N－ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【 0 0 6 9 】

〔光学異方性素子〕

光学異方性素子は、液晶組成物を配向膜の上に塗布し、液晶層を形成することにより作製できる。液晶組成物の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、バーコーティング法）により実施できる。

配向膜上に形成した液晶層を加熱することにより、液晶性分子を配向させることが好ましい。

液晶性分子の配向後、単一方向から液晶層に光を照射して、液晶性分子の配向方向を制御することができる。照射する光は、X線、電子線、紫外線、可視光線または赤外線（熱線）が用いられる。紫外線を用いることが特に好ましい。紫外線は、光重合反応（後述）における光重合開始剤の感光波長とは異なる波長であることが好ましい。そのために、光重合開始剤の感光波長の光を吸収するフィルターを用いてもよい。

光源としては、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）あるいは

ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）が好ましく用いられる。

【 0 0 7 0 】

光は、可能な限り単一方向に揃えて液晶層に照射する。この単一方向とは、液晶層平面（光の方向を平面に投影した向き）において単一方向であることを意味し、平面に対して水平または垂直の方向も含む。

露光量は、50乃至6000 mJ/cm^2 であることが好ましく、100乃至2000 mJ/cm^2 であることがさらに好ましい。短時間で配向を制御するためには、加熱しながら光を照射することが好ましい。加熱温度は、40乃至250℃であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

液晶性分子は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性分子に導入した重合性基（Q）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

【 0 0 7 2 】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。

ディスコティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 20 mJ/cm^2 乃至 50 J/cm^2 であることが好ましく、 100 乃至 800 mJ/cm^2 であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

液晶層の厚さは、 0.1 乃至 $50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 1 乃至 $30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 5 乃至 $20 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

液晶層中の液晶配向制御剤の塗布量は、 0.005 乃至 0.5 g/m^2 であることが好ましく、 0.01 乃至 0.45 g/m^2 であることがより好ましく、 0.02 乃至 0.4 g/m^2 であることがさらに好ましく、 0.03 乃至 0.35 g/m^2 であることが最も好ましい。

【0073】

〔配向膜〕

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。

配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性分子の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。

液晶性分子を水平（平均傾斜角： 0 乃至 50° ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向膜用ポリマー）を用いる。

液晶性分子を垂直（平均傾斜角： 50 乃至 90° ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させるポリマーを用いる。配向膜の表面エネルギーを低下させるためには、ポリマーの側鎖に炭素原子数が 10 乃至 100 の炭化水素基を導入することが好ましい。

【0074】

具体的なポリマーの種類については、様々な表示モードに対応する液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。

配向膜の厚さは、0.01乃至5 μm であることが好ましく、0.05乃至1 μm であることがさらに好ましい。

なお、配向膜を用いて、液晶層の液晶性分子を配向させてから、液晶層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。

また、平均傾斜角が5°未満の配向の場合は、ラビング処理をする必要はなく、配向膜も不要である。ただし、液晶性分子と透明支持体との密着性を改善する目的で、界面で液晶性分子と化学結合を形成する配向膜（特開平9-152509号公報記載）を用いてもよい。密着性改善の目的で配向膜を使用する場合は、ラビング処理を実施しなくてもよい。

二種類の液晶層を透明支持体の同じ側に設ける場合、透明支持体上に形成した液晶層を、その上に設ける液晶層の配向膜として機能させることも可能である。

【0075】

ラビング処理によって配向機能が付与される配向膜に代えて、単一方向からの光照射によって配向機能が付与される配向膜を用いてもよい。光照射による配向膜は、フォトクロミック化合物または感光性ポリマーを用いて形成する。

フォトクロミック化合物は、光の作用で化学構造に変化が生じ、それにより光に対する挙動（例えば色調）も変化する化合物である。一般に、それらの変化は可逆的である。

液晶セルについて従来提案されたフォトクロミック化合物には、アゾベンゼン化合物（K. Ichimura et al., *Langmuir*, vol. 4, page 1214 (1988); K. Aoki et al., *Langmuir*, vol. 8, page 1007 (1992); Y. Suzuki et al., *Langmuir*, vol. 8, page 2601 (1992); K. Ichimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, No. 4, page 449 (1993); N. Ishizuki, *Langmuir*, vol. 9, page 3298 (1993); N. Ishizuki, *Langmuir*, vol. 9, page 857 (1993))、ヒドラゾノーβ-ケトエステル化合物（S. Yamamura et al., *Liquid Crystals*, vol. 13, No. 2, page 189 (1993))、スチルベン化合物（市村國宏他、高分子論文集、第47巻、

1 0 号、7 7 1 頁(1990)) およびスピロピラン化合物 (K. Ichimura et al., Chemistry Letters, page 1063 (1992) ; K. Ichimura et al., Thin Solid Films, vol. 235, page 101 (1993)) が含まれる。

【 0 0 7 6 】

C=C、C=NまたはN=Nからなる二重結合構造を含むフォトクロミック化合物が、特に好ましい。二重結合構造を有するフォトクロミック化合物は、下記(1)および(2)の必須要素と、下記(3)～(5)の任意要素からなる。

- (1) C=C、C=NまたはN=Nからなる二重結合構造
- (2) 上記(1)の結合の両側に(直結しなくてもよく)存在する環状構造
- (3) 任意の(1)と(2)との間の連結基
- (4) 任意の(1)の炭素原子の置換基
- (5) 任意の(2)の環状構造の置換基

上記(1)の二重結合構造は、シス型よりもトランス型が好ましい。二重結合構造は、分子内に二つ以上存在していてもよい。複数の二重結合構造は、共役の関係にあることが好ましい。

上記(2)の環状構造の例には、ベンゼン環、ナフタレン環および含窒素複素環(例、ピリジニウム環、ベンゾピリジニウム環)が含まれる。含窒素複素環の場合、環を構成する(窒素原子ではなく)炭素原子が(1)の二重結合構造の炭素原子または窒素原子と結合することが好ましい。ベンゼン環が特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

上記(3)の連結基の例には、-NH-および-CO-が含まれる。ただし、(3)の連結基がなく、(1)と(2)とが直結していることが好ましい。

上記(4)の置換基の例には、アリール基(例、フェニル)およびシアノが含まれる。ただし、(4)の置換基がなく、二重結合構造に含まれる炭素原子が、(2)との結合以外は無置換(-CH=CH-または-CH=N-)であることが好ましい。

上記(5)の置換基の例には、アルコキシ基(例、メトキシ、ヘキシルオキシ)、シアノ、アルキル基(例、ブチル、ヘキシル)およびアルキルアミノ基(例、ジメチルアミノ)を挙げることができる。(2)の環状構造がベンゼン環の場合

合、パラ位に置換基が結合することが好ましい。なお、後述するように、フोटクロミック化合物をポリマーに化学的結合させて使用する場合は、ポリマーに化学的結合させるための官能基を、(5)の置換基としてフोटクロミック化合物に導入する。

【0078】

フोटクロミック化合物は、何らかの手段を用いて支持体表面に対して固定して使用する必要がある。フोटクロミック化合物をポリマーに化学的結合して、固定することが特に好ましい。

フोटクロミック化合物と化学的結合させるポリマーは、親水性ポリマー（例、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート）であることが好ましい。ポリビニルアルコールが特に好ましく用いられる。

フोटクロミック化合物とポリマーとの反応は、ポリマーの種類（特に官能基の種類）に応じて決定する。ポリビニルアルコールのような水酸基を有するポリマーの場合は、酸ハライドと水酸基との反応を利用することができる。

【0079】

配向膜に使用するポリマーは、さらに液晶性分子を実質的に垂直（ディスコティック液晶性分子ではホモジニアス、棒状液晶性分子ではホメオトロピック）に配向させる機能を有する基を有することが好ましい。

液晶性分子を実質的に垂直に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させることが重要である。具体的には、ポリマーの官能基により配向膜の表面エネルギーを低下させ、これにより液晶性分子を立てた状態にする。配向膜の表面エネルギーを低下させる官能基としては、炭素原子数が10以上の炭化水素基が有効である。炭化水素基を配向膜の表面に存在させるために、ポリマーの主鎖よりも側鎖に炭化水素基を導入することが好ましい。

炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、

10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。

ポリマーの主鎖は、ポリビニルアルコール構造を有することが好ましい。

【0080】

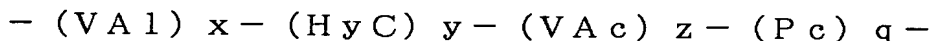
炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールは、ディスプレイ液晶性分子を実質的に垂直（ホモジニアス）に配向させることができる。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のいずれでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10乃至100であることが好ましく、10乃至60であることがさらに好ましく、10乃至40であることが最も好ましい。

炭化水素基を有する変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位を2乃至80モル%の範囲で含むことが好ましく、3乃至70モル%含むことがさらに好ましい。

【0081】

好ましい変性ポリビニルアルコールを、下記式（PV）で表す。

（PV）

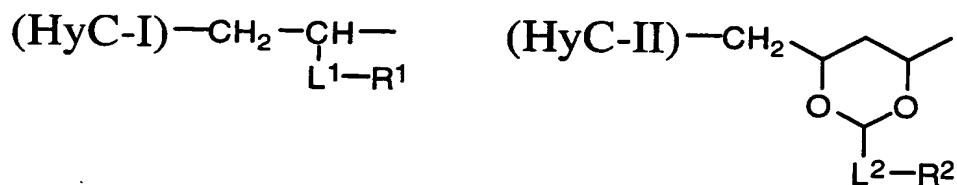


式中、VA1は、ビニルアルコール繰り返し単位であり；HyCは、炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位であり；VAcは酢酸ビニル繰り返し単位であり；Pcは、フォトクロミック化合物を化学的結合させた繰り返し単位であり；xは、20乃至95モル%（好ましくは25乃至90モル%）であり；yは、0乃至80モル%（好ましくは2乃至70モル%）であり；zは0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）であり；そして、qは、0乃至30モル%（好ましくは2乃至20モル%）である。

好ましい炭素原子数が10以上の炭化水素基を有する繰り返し単位（HyC）を、下記式（HyC-I）および（HyC-II）で表す。

【0082】

【化29】



【0083】

式中、 L^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり； L^2 は、単結合あるいは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そして R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素原子数が10以上の炭化水素基である。

上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例を、以下に示す。

【0084】

$\text{L}1 : -\text{O}-\text{CO}-$

$\text{L}2 : -\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン基}-\text{O}-$

$\text{L}3 : -\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン基}-\text{CO}-\text{NH}-$

$\text{L}4 : -\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン基}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{アリーレン基}-\text{O}-$

$\text{L}5 : -\text{アリーレン基}-\text{NH}-\text{CO}-$

$\text{L}6 : -\text{アリーレン基}-\text{CO}-\text{O}-$

$\text{L}7 : -\text{アリーレン基}-\text{CO}-\text{NH}-$

$\text{L}8 : -\text{アリーレン基}-\text{O}-$

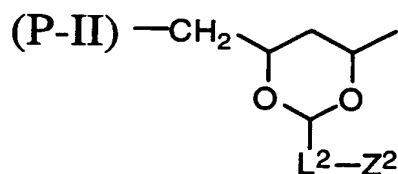
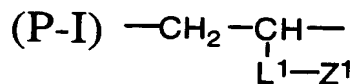
$\text{L}9 : -\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{アリーレン基}-\text{NH}-\text{CO}-$

【0085】

好ましいフォトクロミック化合物を化学的結合させた繰り返し単位（Pc）を、下記式（Pc-I）および（Pc-II）で表す。

【0086】

【化 30】



【0087】

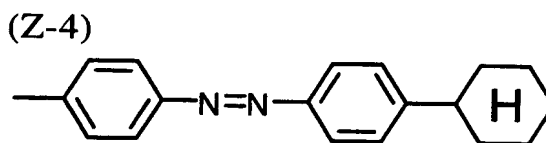
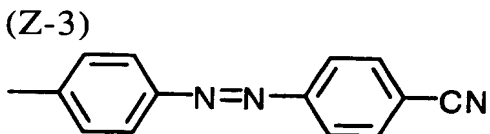
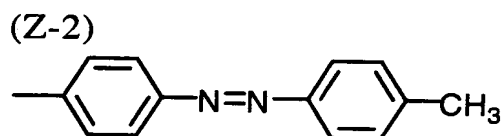
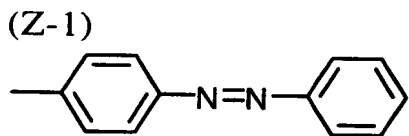
式中、 L^1 は、 —O— 、 —CO— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —NH— 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり； L^2 は、単結合あるいは —O— 、 —CO— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —NH— 、アルキレン基、アリーレン基およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であり；そして Z^1 および Z^2 は、それぞれ、フोटクロミック化合物から誘導される一価の感光性基である。

上記の組み合わせにより形成される二価の連結基の例は、式（HyC—I）および（HyC—II）と同様である。

フोटクロミック化合物から誘導される一価の感光性基（Z）の例を以下に示す。

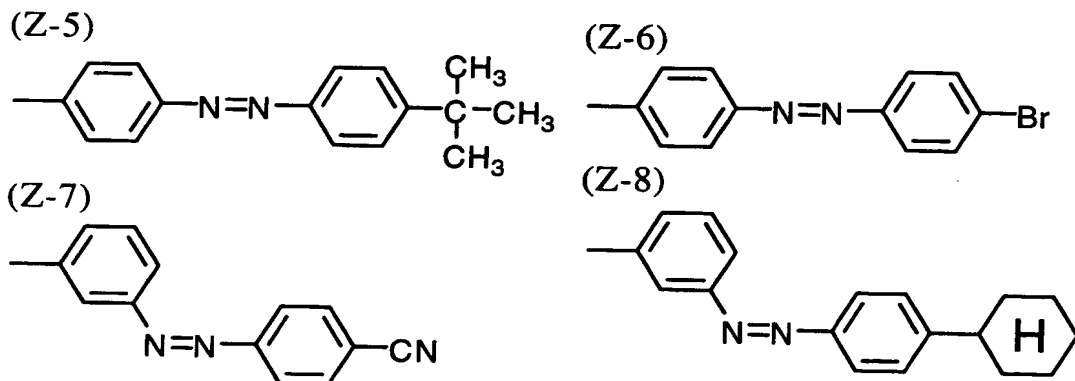
【0088】

【化 31】



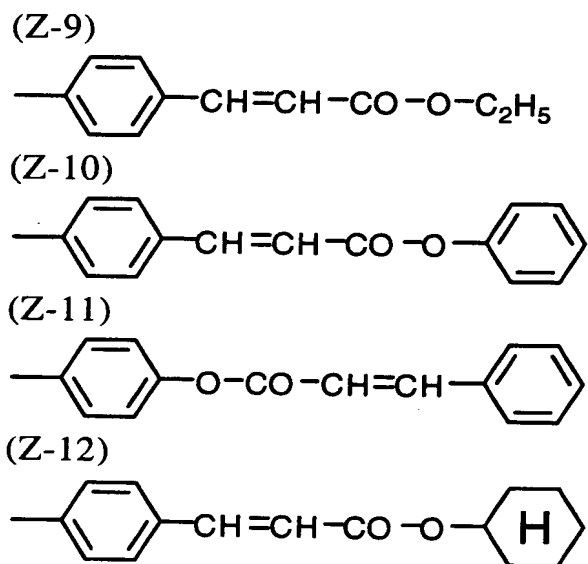
【0089】

【化 3 2】



【 0 0 9 0】

【化 3 3】



【 0 0 9 1】

光照射による配向膜に用いるポリマーの重合度は、200乃至5000であることが好ましく、300乃至3000であることが好ましい。ポリマーの分子量は、9000乃至200000であることが好ましく、13000乃至130000であることがさらに好ましい。

二種類以上のポリマーを併用してもよい。

液晶性分子を含む層を加熱しながら傾斜した平行光を照射すると、配向膜の配

向機能を活性化すると同時に、液晶配向制御剤の機能も活性化して、液晶性分子を均一に配向させることができる。すなわち、配向膜側と空気界面側とが同じ傾きの光照射で配向機能が活性化されるため、中間の液晶性分子を同じ傾斜角で均一に傾けることができる。

【 0 0 9 2 】

〔透明支持体〕

光学異方性素子は、透明支持体を有していてもよい。透明支持体として、ガラス板またはポリマーフィルム、好ましくはポリマーフィルムが用いられる。支持体が透明であるとは、光透過率が 8 0 % 以上であることを意味する。

透明支持体として、一般には、光学等方性のポリマーフィルムが用いられている。光学等方性とは、具体的には、面内レターデーション (R_e) が 1 0 n m 未満であることが好ましく、5 n m 未満であることがさらに好ましい。また、光学等方性透明支持体では、厚み方向のレターデーション (R_{th}) も、1 0 n m 未満であることが好ましく、5 n m 未満であることがさらに好ましい。透明支持体の面内レターデーション (R_e) と厚み方向のレターデーション (R_{th}) は、それぞれ下記式で定義される。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = [\{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z] \times d$$

式中、 n_x および n_y は、透明支持体の面内屈折率であり、 n_z は透明支持体の厚み方向の屈折率であり、そして d は透明支持体の厚さである。

【 0 0 9 3 】

透明支持体として光学異方性のポリマーフィルムが用いられる場合もある。そのような場合、透明支持体は、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学的一軸性支持体の場合、光学的に正（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも大）であっても負（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小）であってもよい。光学的二軸性支持体の場合、前記式の屈折率 n_x 、 n_y および n_z は、全て異なる値 ($n_x \neq n_y \neq n_z$) になる。

光学異方性透明支持体の面内レターデーション (R_e) は、1 0 乃至 1 0 0 0 n m であることが好ましく、1 5 乃至 3 0 0 n m であることがさらに好ましく、

20乃至200nmであることが最も好ましい。光学異方性透明支持体の厚み方向のレターデーション(Rth)は、10乃至1000nmであることが好ましく、15乃至300nmであることがより好ましく、20乃至200nmであることがさらに好ましい。

【0094】

透明支持体を形成する材料は、光学等方性支持体とするか、光学異方性支持体とするかに応じて決定する。光学等方性支持体の場合は、一般にガラスまたはセルロースエステルが用いられる。光学異方性支持体の場合は、一般に合成ポリマー(例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂)が用いられる。ただし、欧州特許0911656A2号明細書に記載されている(1)レターデーション上昇剤の使用、(2)セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは(3)冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の(レターデーションが高い)セルロースエステルフィルムを製造することもできる。

ポリマーフィルムからなる透明支持体は、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。

【0095】

光学異方性透明支持体を得るためには、ポリマーフィルムに延伸処理を実施することが好ましい。

光学的一軸性支持体を製造する場合は、通常の一軸延伸処理または二軸延伸処理を実施すればよい。

光学的二軸性支持体を製造する場合は、アンバランス二軸延伸処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸では、ポリマーフィルムをある方向に一定倍率(例えば3乃至100%、好ましくは5乃至30%)延伸し、それと垂直な方向にそれ以上の倍率(例えば6乃至200%、好ましくは10乃至90%)延伸する。二方向の延伸処理は、同時に実施してもよい。

延伸方向(アンバランス二軸延伸では延伸倍率の高い方向)と延伸後のフィルムの面内の遅相軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ましく、5°未満であることがさら

に好ましく、 3° 未満であることが最も好ましい。

【0096】

透明支持体の厚さは、10乃至500 μm であることが好ましく、50乃至200 μm であることがさらに好ましい。

透明支持体とその上に設けられる層（接着層、配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。

透明支持体に紫外線吸収剤を添加してもよい。

透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。接着層については、特開平7-333433号公報に記載がある。接着層の厚さは、0.1乃至2 μm であることが好ましく、0.2乃至1 μm であることがさらに好ましい。

【0097】

〔光学異方性素子の用途〕

光学異方性素子は、様々な表示モードの液晶セルの光学補償シートとして利用できる。液晶性分子を用いた光学補償シートは、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Supper Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) モードの液晶セルに対応するものが既に提案されている。本発明に従う光学異方性素子は、それらの光学補償シートとして利用可能である。

【0098】

【実施例】

〔実施例1〕

（光学異方性素子の作製）

厚さ100 μm 、サイズ270mm×100mmのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック、富士写真フイルム（株）製）を透明支持体として用いた。

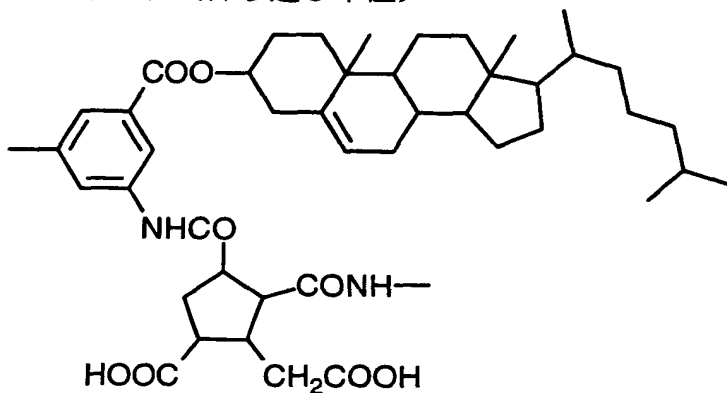
下記のポリイミドを、N-メチル-2-ピロリドンおよび2-ブタノンの混合溶媒に溶解して5質量%溶液を調製した。得られた溶液を、バーコーターを用い

て透明支持体の上に塗布した。塗布層を、80℃の温風で10分間乾燥し、表面をラビング処理して、配向膜を形成した。

【0099】

【化34】

ポリイミド（繰返し単位）



【0100】

配向膜の上に、以下の組成の塗布液をエクストルージョン法により塗布し、130℃に加熱して、ディスコティック液晶性分子を配向させた。

【0101】

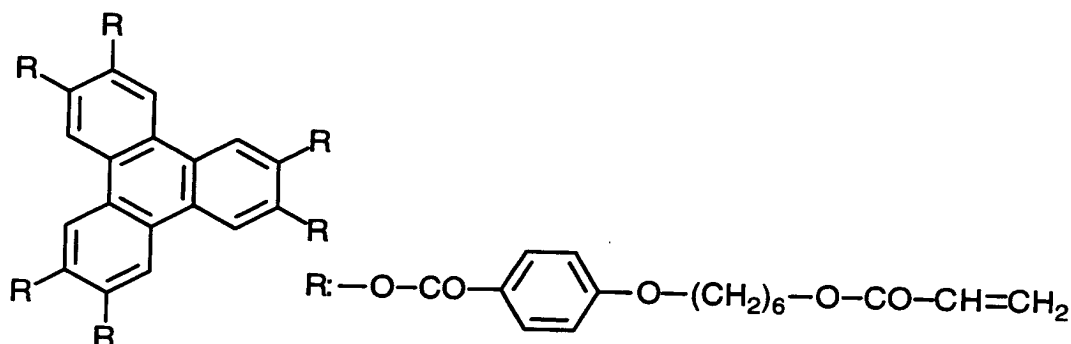
液晶層塗布液

下記のディスコティック液晶性分子	100質量部
液晶配向制御剤（I-1）	5.0質量部
光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）	0.2質量部
2-ブタノン	185質量部

【0102】

【化 35】

ディスコティック液晶性分子



【0103】

130℃に加熱した状態で500Wの超高圧水銀灯から365nmの平行光（非偏光）を、入射角は透明支持体の面に対し60度で、方位角はラビング方向に平行にして1分間照射した。

次に、光源をメタルハライドランプに代えて、10秒間紫外線を照射し、ディスコティック液晶性化合物の末端ビニル基を重合させ、配向状態を固定した。このようにして、光学異方性素子を作製した。

光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、70°であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向（モノドメイン配向）しており、配向欠陥は全く認められなかった。

以上の実験をさらに2回繰り返したところ、ディスコティック液晶性分子の平均傾斜角に若干の変動（70±2°程度）があったが、ディスコティック液晶性分子の配向状態には、いずれも配向欠陥が全く認められなかった。

【0104】

〔比較例1〕

液晶配向制御剤（I-1）を添加しなかった以外は、実施例1と同様に光学異方性素子を作製した。

光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディス

コティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、 78° であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、海島模様の微細な配向欠陥が無数に存在していることが認められた。

【0105】

〔実施例2〕

市販のポリイミド配向膜（SE-150、日産化学（株）製）を用いた以外は、実施例1と同様に光学異方性素子を作製した。

光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、 40° であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向しており、配向欠陥は全く認められなかった。

【0106】

〔比較例2〕

液晶配向制御剤（I-1）を添加しなかった以外は、実施例2と同様に光学異方性素子を作製した。

光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶性分子の平均傾斜角を求めたところ、 20° であった。また、ディスコティック液晶性分子の配向状態を偏光顕微鏡で確認したところ、全ての分子が均一に配向しており、配向欠陥は全く認められなかった。

【0107】

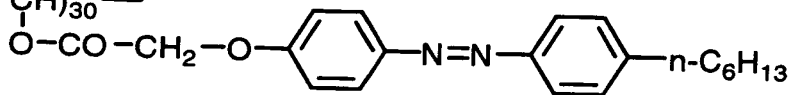
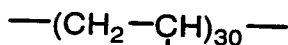
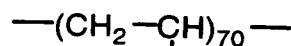
〔実施例3〕

重合度500の完全ケン化ポリビニルアルコールと、4-（4-ヘキシルフェニルアゾ）フェノキシアセチルクロリドをジメチルホルムアミド／ベンゼン混合溶媒中で5時間加熱し、16重量%のアゾベンゼン単位が導入された下記の変性ポリビニルアルコールを合成した。

【0108】

【化 3 6】

変性ポリビニルアルコール



【0 1 0 9】

変性ポリビニルアルコールを用いてラビング処理を実施せずに配向膜を形成し、高圧水銀灯による光照射時間を3分間に変更した以外は、実施例1と同様にして光学異方性素子を作製した。

得られた光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶化合物の平均傾斜角を求めたところ、58度であった。また、液晶化合物の配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、配向欠陥がなく、均一に配向していることが確認された。

【0 1 1 0】

〔実施例4〕

実施例3の光学異方性素子の作製において、130℃に加熱した状態で高圧水銀灯から光を照射する際に、光の入射面を透明支持体面から60度で、方位角を45度に調節して、3分間光を照射した。以上の光照射以外は、実施例3と同様にして光学異方性素子を作製した。

得られた光学異方性素子の面内レターデーションを測定し、その角度依存性からディスコティック液晶化合物の平均傾斜角を求めたところ、58度であった。また、液晶化合物の配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、配向欠陥がなく、均一に配向していることが確認された。さらに、支持体の長軸方向と直交偏光子の軸が一致したときに最も明るく、逆に支持体の長尺方向が直交偏光子に対し45度の角度のときに光を通さなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶性分子の配向方向を制御しながら、配向膜が設けられていない側でも液晶性分子を均一に配向させる。

【解決手段】 下記式（I）で表される化合物を液晶配向制御剤として用いる。



式中、Hbは、炭素原子数が1乃至40のフッ素置換アルキル基、炭素原子数が6乃至40のフッ素置換アリール基、炭素原子数が6乃至60のアルキル基および炭素原子数が1乃至60のアルキル置換オリゴシロキサノキシ基からなる群より選ばれる疎水性基であり；Psは、光エネルギーを吸収すると化学構造が変化する感光性基であり；Lは、(m+n)価の連結基であり；そして、mおよびnは、それぞれ独立に、1乃至12の整数である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社